Énergie, Mines et Ressources Canada
Energy, Mines and Resources Canada

Nº 86-8F

RAPPORT DE CANMET

ANALYSE ÉLECTROCHIMIQUE DES SYSTÈMES À ÉLECTROLYTE SOLIDE ET À ÉLECTRODE

J.D. CANADAY, A.K. KURIAKOSE, A. AHMAD, ET T.A. WHEAT

CANMET

Centre canadien de la technologie des minéraux et de l'énergie

Canada Centre for Mineral and Energy Technology

Canada

88-04565/

ANALYSE ÉLECTROCHIMIQUE DES SYSTÈMES À ÉLECTROLYTE SOLIDE ET À ÉLECTRODE

J.D. Canaday, A.K. Kuriakose, A. Ahmad, et T.A. Wheat

Laboratoire du traitement des minéraux

38p.

LABORATOIRES DES SCIENCES MINÉRALES
RAPPORT DU CANMET 86-8F

Août 1986

© Ministre des Approvisionnements et Services Canada 1988

En vente au Canada par l'entremise des

Librairies associées
et autres libraires

ou par la poste auprès du

Centre d'édition du gouvernement du Canada
Approvisionnements et Services Canada
Ottawa (Canada) K1A 0S9

N° de catalogue M38-13/86-8F
ISBN 0-660-92308-4

Prix sujet à changement sans préavis

ANALYSE ÉLECTROCHIMIQUE DES SYSTÈMES À ÉLECTROLYTE SOLIDE ET À ÉLECTRODE

J.D. Canaday*, A.K. Kuriakose*, A. Ahmad*, and T.A. Wheat*

Résumé

Les trois phases constituant une pile, que sont les gaz réactifs, les électrodes poreuses et l'électrolyte solide sont décrites avec leurs caractéristiques électrochimiques. Les processus intervenant à l'électrode qui causent le phénomène de la polarisation sont également examinés. On présente l'utilisation des méthodes à deux et à trois sondes en même temps que les exemples de résultats obtenus avec certains systèmes.

*Chercheurs scientifiques, Section de la céramique, Laboratoire du traitement des minéraux, Laboratoires des sciences minérales, CANMET, Énergie, Mines et Ressources Canada, Ottawa, K1A 0G1.

AN ELECTROCHEMICAL ANALYSIS OF SOLID ELECTROLYTE/ELECTRODE SYSTEMS

J.D. Canaday*, A.K. Kurlakose*, A. Ahmad*, and T.A. Wheat*

Abstract

The three-phase cell consisting of reactant gases, porous electrodes, and a solid electrolyte is described in electrochemical terms. Electrode processes that cause polarization phenomena are also discussed. The use of two-probe and three-probe techniques is presented together with examples of results obtained for a number of systems.

*Research Scientists, Ceramic Section, Mineral Processing Laboratory, Mineral Sciences Laboratories, CANMET, Energy, Mines and Resources Canada, Ottawa, K1A 0G1.

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ i
ABSTRACT iii

1. INTRODUCTION 1

2. CONSIDÉRATION THÉORIQUES 1
   2.1 Structure de la pile 1
   2.2 Propriétés thermodynamiques d'une pile électrochimique 1
   2.3 Modèles d'interface 2
   2.4 Processus 2
   2.5 Mécanismes de polarisation 3
   2.6 Effets de capacité 4
   2.7 Morphologie de l'électrode 5
   2.8 Critères pour les électrodes de référence 6

3. MÉTHODES EXPÉRIMENTALES 7
   3.1 Géométrie de l'électrode 7
   3.2 Circuits équivalents pour piles 7
   3.3 Techniques d'instrumentation et de mesures 7
   3.4 Technique à quatre sondes 9

4. LES SYSTÈMES À TROIS PHASES - DISCUSSION 9

5. RÉSUMÉ ET CONCLUSION 9

6. RÉFÉRENCES 11

TABLEAUX

1. Comparaison de la densité de flux molaire et de la densité de courant pour les phénomènes de convection, de diffusion et de migration 15
2. Processus à l'électrode pour des systèmes d'électrolytes à céramique et trois phases 15
3. Résumé des techniques de mesure pour les propriétés thermodynamiques et cinétiques 16

1. Schéma de trois types de piles électrochimiques 19
2. Modèle d'interface électrochimique 20
3. Processus électrochimiques pour un système électrode/électrolyte liquide à deux phases 21
4. Mécanismes de transfert de masse pour le système à électrolyte solide de type protonique, à trois phases 22
5. Voies de transport des produits dans la région interfaciale des trois phases (18) 23

6. Piles à deux et trois sondes, avec électrolytes solides 24
7. Configuration de piles à trois phases et à électrolyte solide 25
8. Circuits équivalents pour piles à deux et trois sondes 26
9. Montage expérimental général pour les mesures à deux et trois sondes 27
10. Système automatique pour mesures avec pile électrochimique 28
11. Expérience de décharge d'une pile à combustible 29
12. Formes d'onde correspondant à la méthode d'interruption du courant 30
13. Schéma de la technique de mesure à quatre sondes 31
14. Courbes de surtension obtenue avec la méthode d'interruption du courant 32
15. Rendement de la pile et polarisation d'électrode pour $SrCeO_3$ 33

1. INTRODUCTION

Le projet pour les produits céramiques de pointe est fondé, en partie, sur des activités de recherches et de développement dans les domaines des matières à base de béta-alumine et de type Nasicon (1). Les méthodes d'échange ionique (2) ont permis d'étendre l'utilisation de ces céramiques pour inclure des dispositifs fonctionnels à base de céramiques, comme les détecteurs, les pompes à gaz, les piles à combustible, et les électrolyseurs. Des études portant sur les électrodes (3,4) et des mesures électrochimiques (5) ont également illustré les grandes possibilités industrielles de ces dispositifs. Pour mieux évaluer l'intérêt de ces structures, il devient nécessaire de raffiner les analyses électrochimiques des constituants de l'électrolyte et de l'électrode.

L'objectif du présent rapport est d'obtenir une base pour l'application des principes électrochimiques au système CANMET à trois phases, qui utilise les réactifs gazeux, les électrodes en métal poreux, et un électrolyte solide, protonique (ou cationique). La portée de cette analyse se limite principalement aux méthodes transitoires et CC, avec un bref aperçu des techniques CA.

2. CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES

2.1 STRUCTURES DE LA PILE

Dans le passé, les systèmes électrochimiques ont toujours eu une structure à deux phases, avec un électrolyte liquide et deux électrodes de métal (6). Plus récemment, une autre structure à deux phases, soit un électrolyte solide et des électrodes de métal, a fait l'objet de recherches pour son utilisation comme pile à semi-conducteurs (7).

L'introduction de réactifs gazeux dans les électrodes poreuses pour les détecteurs et les piles à combustible a conduit à un système à trois phases, à savoir le gaz, l'électrode métallique, et l'électrolyte liquide ou solide. Comme système liquide, on a par exemple la pile à combustible de KOH ou H_3PO_4 (8); les électrolytes de ZrO_2 ont été employés pour les détecteurs d'oxygène et les piles à combustible haute température (9). Des électrolytes protoniques solides ont aussi été utilisés dans divers dispositifs électrochimiques (10, 11, 12). La figure 1 présente schématiquement ces trois types de piles.

2.2 PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES D'UNE PILE ÉLECTROCHIMIQUE

Les phénomènes liés aux piles électrochimiques peuvent être classés grossièrement en deux types. Les effets thermodynamiques se produisent lorsque le circuit est ouvert, alors que les réactions cinétiques conduisant aux phénomènes de polarisation apparaissent lorsqu'un courant électrique passe dans une structure en circuit fermé. Les effets thermodynamiques ont été étudiés par plusieurs auteurs (14, 15, 16), et les relations fondamentales qui existent entre eux seront résumées ici. Pour une pile à hydrogène, avec des pressions partielles P_1 et P_2, la fém est donnée par l'équation suivante:

$$V_{eq} = \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right) \qquad \text{Éq. 1}$$

où R est la constante du gaz, et T la température. La lettre n représente le nombre de charges pour la réaction $H_2 \rightarrow 2e^- + 2H^+$ ($z = 2$), et F est la constante de Faraday, soit 96 485 Coulombs/mole. L'énergie libre est égale à

$$\Delta G = -nFV_{eq} \qquad \text{Éq. 2}$$

ou

$$\Delta G = -RT\ln K \qquad \text{Éq. 3}$$

où K est la constante d'équilibre.

L'entropie est égale à

$$\Delta S = \frac{\partial}{\partial T}\left(\Delta G\right)_P \qquad \text{Éq. 4}$$

et l'enthalpie à

$$\Delta H = \Delta G + T\,\Delta S \qquad \text{Éq. 5}$$

ou

$$\Delta H = nF\left[-V_{eq} + T\frac{\partial}{\partial T}\left(V_{eq}\right)_p\right] \qquad \text{Éq. 6}$$

2.3 MODÈLES D'INTERFACE

Une interface électrochimique est obtenue lorsqu'une électrode est placée en contact avec un électrolyte. L'électrode est essentiellement un conducteur d'électrons, alors que l'électrolyte joue le rôle de conducteur ionique, comme le montre schématiquement (6,17) la figure 2(a). Cette jonction résulte en une double couche, qui peut être modélisée par une capacité, C_{dl}, comme le montrent les figures 2(b) et 2(c). Une interface avec polarisation idéale se forme lorsque la résistance du circuit équivalent approche de l'infini, à mesure que la capacité se charge jusqu'au potentiel de l'interface. Lorsque la résistance est nulle, des courants de fuite entraînent une non-polarisation idéale de l'interface. Les figures 2(d) et 2(e) présentent les courbes de courant-tension pour ces cas idéaux.

2.4 PROCESSUS INTERVENANT À L'ÉLECTRODE

Les processus qui interviennent à une interface électrochimique sont nombreux, complexes et interdépendants. Ils peuvent être généralement classés (17) en types faradiques ou non faradiques. Dans le premier cas, les charges sont transférées à travers l'interface selon la loi de Faraday (18):

$$J = \pm F\, J_m \qquad \text{Éq. 7}$$

où le degré de la réaction chimique, symbolisé par la densité du flux molaire, J_m, est proportionnel à la densité du courant électrique, représentée par J. Les phénomènes faradiques sont liés au transfert de charge ou de masse. Les réactions de transfert de charge comprennent l'oxydation, la réduction et l'ionisation. Les phénomènes de transfert de masse sont dus à la convection du gaz à travers le système de circulation du gaz dans la pile, à la diffusion à travers l'électrode poreuse, et à la migration des espèces ioniques dans l'électrolyte.

Dans certaines conditions, une interface accusera une variation de tension lorsqu'il n'y a aucune réaction de transfert de charge, du fait que ce type de réaction n'est pas favorable du point de vue thermodynamique ou cinétique (6). Ici, il peut se produire des phénomènes comme l'adsorption ou la désorption, et la structure de l'interface peut varier selon le potentiel ou la composition de l'électrolyte. Ces phénomènes sont appelés "non faradiques".

La figure 3(a) présente schématiquement les processus faradiques et non faradiques pour une réaction à deux phases, électrode/électrolyte liquide (17):

$$O + n\,e \rightleftarrows R \qquad \text{Éq. 8}$$

où O et R représentent les espèces oxydées et réduites. Des principes similaires ont été proposés pour l'interface à deux constituants électrode/électrolyte solide (19).

Une densité de courant, J, est associée à une surtension, η, qui sera la somme des surtensions de chaque réaction,

$$\eta = \eta_{ct} + \eta_{mt} \qquad \text{Éq. 9}$$

où η_{ct} et η_{mt} représentent le transfert de charge (ou polarisation d'activation) et le transfert de masse (ou polarisation de concentration). La réaction faradique globale à l'électrode peut alors être considérée comme une résistance, R_F, constituée d'une série d'étapes de transfert de charge et de transfert de masse, selon l'équation

$$R_F = R_{ct} + R_{mt} \qquad \text{Éq. 10}$$

Une réaction rapide est décrite par une petite résistance, alors qu'un phénomène lent se traduit par une résistance élevée. L'étape la plus lente, qui limite la réaction globale à l'électrode, est appelée "étape déterminante pour la vitesse". La figure 3(b) représente un circuit équivalent de ces mécanismes.

2.5 MÉCANISMES DE POLARISATION

La tension de fonctionnement d'une pile électrochimique, V_{pile}, est liée (20) à la tension d'équilibre, V_{eq}, et aux pertes de polarisation, V_p, par l'équation

$$V_{pile} = V_{eq} \pm V_p \qquad \text{Éq. 11}$$

Les signes positif et négatif s'appliquent lorsque la pile est alimentée de l'extérieur, comme dans le cas d'un électrolyseur, ou lorsqu'elle fonctionne de façon autonome, comme une pile à combustible. La polarisation des électrodes résulte de réactions de transfert de charge ou d'une polarisation d'activation, η_{act}, et de la polarisation de concentration, η_{conc}, due aux processus de transfert de masse. L'électrolyte lui-même n'est pas polarisé, mais il y a des pertes par effet Joule, η_{el}, dues à la résistance IR. Ainsi, la polarisation totale est la somme linéaire de ces composantes:

$$V_p = \eta_{act} + \eta_{conc} + \eta_{el} \qquad \text{Éq. 12}$$

La polarisation par activation est souvent modélisée par l'équation de Butler-Volmer (6,17) pour un processus de transfert électronique unique, en une seule étape, comme suit:

$$J = J_o \exp\left[\left(\frac{\beta F \eta_a}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-(1-\beta) F \eta_c}{RT}\right)\right] \qquad \text{Éq. 13}$$

où η_a et η_c sont les polarisations d'activation à l'anode et à la cathode.

Lorsqu'il y a des réactions en plusieurs étapes à l'électrode (21), les facteurs de symétrie β et $1-\beta$ (6) sont remplacés par des coefficients de transfert anodique et cathodique, α_a et α_c. Une réaction semblable de la forme

$$J = J_o' \left[\exp\left(\frac{e\eta}{kT}\right) - 1\right] \qquad \text{Éq. 14}$$

s'applique à une jonction (6) p-n de semiconducteur, et elle a servi à décrire (22) les halogénures d'argent et de cuivre.

À de fortes surtensions, la forme de Tafel (17) de l'équation de Butler-Volmer donne

$$J = Jo \exp\left(\frac{\beta F \eta_a}{RT}\right) \qquad \text{Éq. 15}$$

alors que, pour les petites valeurs de surtension, la croissance (17) des termes exponentiels de l'équation 13 aboutit à la relation linéaire ou "ohmique"

$$J = \frac{J_o F \eta_a}{RT} \qquad \text{Éq. 16a}$$

La résistance faradique est due au processus de transfert de charge, de telle façon que $R_F = R_{ct}$, et que la densité du courant d'échange, Jo, peut être évaluée à partir d'un traçé de la surtension en fonction de la densité du courant, selon la relation

$$R_{ct} = \frac{\eta_a}{J} = \frac{RT}{FJ_o} \qquad \text{Éq. 16b}$$

La perte par effet Joule, due à l'électrolyte, est comprise dans V_p et est représentée par

$$\eta_{el} = IR = JAR = \rho LJ \qquad \text{Éq. 17}$$

Ici, les termes A, ρ et L représentent la section transversale, la résistivité, et l'épaisseur de l'électrolyte.

Lorsque la loi de diffusion de Fick est appliquée à l'espèce réactive de l'électrode (8), la polarisation de concentration est exprimée par

$$\eta_{conc} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{J_L}{J_L - J} \qquad \text{Éq. 18}$$

où J_L est la densité de courant limitative.

Il est intéressant de considérer plus en détail les divers processus par lesquels les matériaux sont transportés jusqu'à l'interface électrochimique, ou éloignés de celle-ci, car ce sont ces phénomènes qui entraînent la polarisation de concentration des électrodes et la polarisation ohmique de l'électrolyte.

Dans le cas d'une phase liquide unique, l'équation générale (17) pour le flux molaire d'une espèce dans une dimension est

$$J = C v - \frac{D\, d C}{dx} - \frac{zF}{RT} D C \frac{dV}{dx} \qquad \text{Éq. 19}$$

où les différents termes représentent respectivement la convection, la diffusion et la migration. La concentration de l'espèce est représentée par C, la vitesse linéaire par v, et le coefficient de diffusion par D. La diffusion et la migration sont causées par les gradients de concentration et de potentiel, dC/dx et dV/dx.

La figure 4 illustre les mécanismes de transfert de masse pour le système d'électrolyte protonique solide à trois phases. La loi des gaz parfaits donne une concentration molaire de

$$\eta_m = \frac{N}{V} = \frac{P}{RT} \qquad \text{Éq. 20}$$

et le débit gazeux pour la convection s'exprime par

$$f = vA \qquad \text{Éq. 21}$$

où A est la section transversale. Ainsi, le flux molaire dû à la convection d'un gaz idéal s'exprime par

$$J_f = \frac{P\ f}{RT\ A} \qquad \text{Éq. 22}$$

Le flux molaire limitatif pour un gaz idéal diffusant à travers une électrode poreuse de porosité , p, et de tortuosité, τ, est donné par (10,23).

$$J_{L,m} = \frac{D_g}{RT} \frac{dP}{dx} \frac{p}{\tau} \qquad \text{Éq. 23}$$

Les espèces ioniques vont migrer à travers l'électrolyte sous l'effet d'un champ électrique, E = dV/dx, de telle façon que le flux molaire de ces ions sera de

$$J_b = \frac{zF}{RT} D_b\ C \frac{dV}{dx} \qquad \text{Éq. 24}$$

où D_b est le coefficient de diffusion interne. L'équation 24 est une autre forme de la loi d'Ohm, dans laquelle la mobilité de l'espèce chargée est égale à

$$\mu = \frac{zF}{RT} D, \qquad \text{Éq. 25}$$

et la densité de courant du transport ionique dans l'électrolyte est

$$J_b = q\mu\eta_e E \qquad \text{Éq. 26}$$

où la conductivité est $\sigma = q\mu\eta_e$ et η_e le nombre de charges par cm^3.

Les valeurs calculées de la densité du flux molaire et de la densité du courant électrique dues à la convection, à la diffusion et à la migration sont données au tableau I. La relation de transport par convection suppose un débit d'hydrogène gazeux avec les caractéristiques suivantes: P = 1 atm, T = 100°C, $f = 100\ cm^3 min^{-1}$, et $A = 1\ cm^2$. La densité limitative de flux, due à l'auto-diffusion (25) de l'hydrogène à travers une électrode, est calculée pour une épaisseur dx = 10 µm, un rapport de porosité à tortuosité de $p/\tau = 0,1$, une chute de pression de dP = 1 atm, et un coefficient de diffusion $D_g = 2,0\ cm^2\ s^{-1}$, calculé à partir de l'équation 21. La migration d'ions à travers l'électrolyte suppose une conductivité de $\sigma = 10^{-3}$ (ohm-cm) $^{-1}$ et un champ électrique de dV/dx = 1 volt/0,1 cm.

On peut voir clairement d'après le tableau I que le processus de transfert massique limitatif est dû à la migration d'espèces chargées dans l'électrolyte. Bien qu'il ne s'agisse pas d'un processus de polarisation comme tel, du fait qu'il ne se produit pas dans les électrodes, ce mécanisme est souvent appelé "polarisation ohmique" en raison de la nature de ce phénomène de transport.

2.6 EFFETS DE CAPACITÉ

Pour les électrolytes solides conducteurs d'hydrogène, les données d'impédance fournies par la documentation sont relativement peu nombreuses (26). Des mesures interfaciales sur des conducteurs d'oxygène ont révélé la présence d'atomes adsorbés neutres à l'interface gaz-électrolyte (18), et ces capacités étaient liées à la pression partielle d'oxygène par la relation $P(O_2)^{-1/2}$. La capacité de l'électrode s'exprimait par

$$C = \frac{2F^2 \theta S}{RT} \qquad \text{Éq. 27}$$

où θ est une fraction de la surface couverte et S le nombre de sites possibles d'adsorption. La mesure de capacité ne distinguait pas entre les effets d'adsorption de l'électrode de métal et l'électrolyte, mais on pense que les deux milieux sont probablement des adsorbants. Dans les deux cas, la succession de phénomènes correspondait vraisemblablement à une adsorption dissociative à la surface du solide, suivie d'une diffusion rapide vers la ligne de phase-triple, puis de la réaction électrochimique. Les effets de capacité dus à la polarisation espace-charge ont été examinés en détail (27) et ils ne seront pas étudiés ici.

2.7 MORPHOLOGIE DE L'ÉLECTRODE

La morphologie des électrodes pour les systèmes à deux phases est relativement simple, que l'électrolyte soit de type liquide ou solide. Ces électrodes sont constituées de feuilles métalliques et les interfaces sont géométriquement bien définies. Dans le cas des systèmes à trois phases, ce ne sont pas seulement les processus faradiques de transfert de charge et de transfert de masse qui contribuent à la polarisation de l'électrode, mais également ses caractéristiques morphologiques (28).

La cathode de la pile ZrO_2 a fait l'objet de nombreuses études (23) en ce qui concerne la structure et l'effet de morphologies différentes sur les réactions à l'électrode.

Dans le cas des systèmes protoniques solides à trois phases, on a effectué les analyses des matériaux de l'électrode (3), des propriétés morphologiques (4), des relations avec la phase gazeuse (29), et des processus de polarisation (25). En plus de ces études, des expériences (30) sont en cours pour mesurer les paramètres structuraux d'électrodes à pellicule épaisse, comme la porosité, l'aire surfacique, et la ligne tri-phase.

La morphologie d'une électrode poreuse sur un électrolyte solide est composée, d'après les observations, de cinq régions (18):

- une région poreuse qui permet le transfert de masse par diffusion gazeuse;
- la matière constituant la masse de l'électrode qui permet le transport par diffusion des éléments absorbés;
- la surface de l'électrode où il y a diffusion ou catalyse;
- la surface de l'électrolyte où peut avoir lieu la diffusion électronique, moléculaire, atomique ou ionique;
- la masse de l'électrolyte qui permet la diffusion ionique à partir de champs électriques et de gradients de concentration.

Ces régions et les voies de transport sont illustrées à la figure 5 pour un système à trois phases.

Dans chacune de ces cinq régions il y a interaction des divers processus, ce qui rend impossible une analyse précise. Cependant, il devrait être possible de caractériser l'étape la plus lente ou celle qui détermine la vitesse de la réaction globale à l'électrode. Par exemple, trois réactions peuvent se produire à l'anode (18):

- apport d'espèces chimiques neutres et dissociation;
- oxydation ou réduction (transfert d'électron);
- transfert d'espèces ioniques à travers l'interface électrode-électrolyte.

Ces réactions peuvent être représentées par les équations suivantes:

$$H_2 \rightarrow H + H \qquad \text{Éq. 28}$$

$$H \rightarrow H^+ + e^- \qquad \text{Éq. 29}$$

$$H^+_{\text{électrode}} \rightarrow H^+_{\text{électrolyte}} \qquad \text{Éq. 30}$$

Le tableau 2 présente les processus généraux intervenant à l'électrode pour les systèmes à trois phases.

2.8 CRITÈRES POUR LES ÉLECTRODES DE RÉFÉRENCES

Une pile électrochimique peut être décrite par deux propriétés (31). Le phénomène thermodynamique intervient lorsque la pile est à l'équilibre dans des conditions de circuit ouvert. Comme on l'a vu à la section 2.2, il y a apparition d'un potentiel d'équilibre de la pile en raison de la séparation des charges aux interfaces. La mesure de V_{eq} et de dV_{eq}/dT permet la caractérisation de ΔG, ΔH, ΔS, et K pour la réaction de la pile. L'électrode dont le taux d'activité est connu est l'électrode de référence. Des phénomènes cinétiques apparaissent lorsque la pile fonctionne en circuit fermé, à l'état de non-équilibre. Cette propriété est le résultat des divers processus faradiques et non faradiques qui interviennent dans la pile. Dans ce cas, trois électrodes peuvent être utilisées. La figure 6 présente des piles à deux et à trois sondes.

L'addition d'une troisième sonde, l'électrode de référence, permet à la fois de réduire la résistance de l'électrolyte et de distinguer entre les effets de polarisation anodique et cathodique. L'électrode à laquelle un courant ou une tension externe sont appliqués est appelée l'électrode d'analyse. Son potentiel est mesuré par rapport à celui de l'électrode de référence (ÉR). On fait passer le courant entre l'électrode d'analyse et la contre-électrode (CÉ).

Pour les électrolytes liquides, la première référence acceptée est l'électrode normalisée ou électrode normale à hydrogène (17) renfermant des constituants d'activité unitaire,

$$Pt \mid H_2 \ (a = 1) \mid H + (a = 1, \text{aqueux}).$$

Une référence plus courante est l'électrode saturée au calomel,

$$Hg \mid Hg_2 Cl_2 \mid KCl \ (\text{saturée})$$

avec un potentiel de 0,242 volts par rapport à l'électrode normale à hydrogène.

Étant donné que l'électrode de référence a une composition constante, son potentiel est fixé; les variations dans le potentiel de la pile sont dues à l'électrode d'analyse. Ainsi, une bonne électrode de référence doit se rapprocher de l'électrode idéale non polarisable, comme l'illustre la figure 2, où le passage du courant ne modifie pas le potentiel.

Le type de référence utilisée pour les électrolytes liquides dépend également de l'application. Les mesures thermodynamiques effectuées en circuit ouvert nécessitent un degré de précision plus élevé que celles utilisées pour les études cinétiques, car c'est la variation du potentiel, plutôt que sa valeur absolue, qui est importante. Parmi les critères (32) pour les électrodes de référence à électrolyte liquide, on peut citer: 1) une densité élevée de courant d'échange (c'est-à-dire la non-polarisabilité); 2) la variation du potentiel avec la concentration (activité), selon l'équation de Nernst; 3) la reproductibilité et la stabilité du potentiel; 4) une réponse rapide.

Les propriétés d'électrodes de référence pour des systèmes d'électrolyte solide à deux et trois phases ont également été examinées (33). Ici, un certain nombre de structures à trois sondes, avec électrodes de référence à fil sonde, ont été envisagées. On a constaté que l'impédance interfaciale, qui correspond aussi bien aux processus faradiques que non faradiques, doit être assez faible pour que l'électrode de référence puisse maintenir une différence de potentiel constante par rapport à l'électrolyte. On a également souligné que l'équilibre est beaucoup plus difficile à atteindre dans le cas d'un système à trois phases avec électrolyte solide que dans celui d'un système à deux phases avec électrolyte aqueux.

Les mesures fém à deux sondes pour des systèmes à trois phases à électrolyte solide ont été décrites. La réversibilité de tous les processus à l'électrode, avec une polarisation minimale dans les conditions de mesure, s'est révélée être une des principales considérations pour le choix d'une électrode de référence (34). On a également proposé la nécessité de déterminer séparément le degré de réversibilité pour les effets de transfert de

charge (polarisation d'activation) et de transfert de masse (polarisation de concentration). Des électrodes en équilibre avec les gaz de référence appropriés ont été examinées (35) pour les mesures thermodynamiques.

3. MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

3.1 GÉOMÉTRIE DE L'ÉLECTRODE

La figure 7 illustre un certain nombre de configurations d'électrode qui ont été employées dans la recherche de systèmes trois-phases protoniques et à zircone.

Dans la plupart des cas, ces études ont principalement porté sur les mesures cinétiques. La figure 7(a) montre un échantillon à deux sondes (37,38,39), dans lequel l'électrode de référence au Pt constituait la contre-électrode pour l'électrolyte de zircone. La surtension de la pile (anode plus cathode) a été calculée à partir de la relation

$$\eta = V - IR - V_{eq} \qquad \text{Éq. 31}$$

À la figure 7(b), l'électrode de référence était une matière à base de céramique en contact avec un électrolyte de zircone (40). Du platine était pulvérisé sur la zircone pour obtenir la configuration illustrée (41) à la figure 7(a), où l'aire de l'électrode de référence a été minimisée. On a préparé (28,42) une électrode de référence à pâte de platine, située du même côté que l'électrolyte de zircone, comme électrode d'analyse, pour les mesures en régime permanent et transitoire, et pour celles d'impédance; cet arrangement apparaît à la figure 7(d).

Un rapport (21) signale également un système contenant deux électrodes de référence, qui est illustré à la figure 7(e). La surtension de chaque électrode d'analyse a été déterminée à partir de la relation

$$\eta = V - 0{,}5\ IR_b - V_o \qquad \text{Éq. 32}$$

où V et V_0 sont les différences de potentiel entre les électrodes d'analyse et de référence à des courants respectifs de I et I = 0. L'expression IR_b est la perte par effet Joule, attribuable à l'électrolyte, et mesurée à l'aide d'un pont d'impédance de 1 kHz; le facteur 0,5 résulte de la symétrie de la configuration de l'électrode.

Pour éviter des difficultés au niveau de la reproductibilité des résultats obtenus avec des électrodes aux caractéristiques morphologiques différentes, une sonde à pointe (43) a été choisie comme électrode d'analyse pour la pile représentée à la figure 7(f).

Les piles de zircone et les piles protoniques (33,44) ont été étudiées à l'aide d'un fil sonde inséré dans l'électrolyte comme électrode de référence; ce système est illustré à la figure 7(g).

Des configurations de conception semblable à celle illustrée à la figure 7(g) se retrouvent aux figures 7(h) et (i) (45,46), où on a utilisé respectivement un fil concentrique et de l'époxy Ag comme électrodes de référence.

La figure 7(j) présente une configuration qui maximise la densité de courant de l'électrode d'analyse par rapport à celle de la contre-électrode (47).

3.2 CIRCUITS ÉQUIVALENTS POUR PILES

La figure 8 montre des circuits équivalents pour piles électrochimiques à deux et trois sondes. Les expressions R_a et R_c présentent les processus faradiques du transfert de charge et du transfert de masse intervenant à l'anode et à la cathode. Les mécanismes non faradiques, comme l'adsorption, sont symbolisés par les capacités C_a et C_c. La résistance de l'électrolyte interne est donnée par R_b. Des analyses détaillées de l'impédance de l'interface électrolyte solide/électrode ont été effectuées par un certain nombre de chercheurs (27,48,49).

3.3 TECHNIQUES D'INSTRUMENTATION ET DE MESURES

Plusieurs expériences à régimes permanent et transitoire peuvent servir à expliquer les processus qui interviennent dans les piles électrochimiques.

Parmi les techniques à régime permanent et en courant continu on peut citer la décharge de la pile, l'application d'un courant ou d'une tension externes, et les expériences potentiostatiques-galvanostatiques.

Ces méthodes de mesure sont illustrées ensemble à la figure 9, avec le circuit équivalent de la figure 8. La figure 10 illustre un système automatique de mesures pour la pile (50). Pour une pile à alimentation interne, comme une batterie ou une pile à combustible, une impédance de charge, R_c, est placée en parallèle avec la pile, pendant que cette dernière se décharge. La figure 11 (51) montre un exemple de ce résultat à deux sondes. La courbe de décharge est de la forme

$$V_{pile} = V_{eq} - (\eta_a + \eta_c + IR_b) \qquad \text{Éq. 33}$$

où les valeurs de polarisation η_a, η_c et IR_b sont dues à des processus à l'anode, à la cathode et à l'intérieur de l'électrolyte. Ici, les surtensions anodique et cathodique ne peuvent être séparées; leur somme, soit la surtension de la pile, est déterminée par

$$\eta_{pile} = \eta_a + \eta_c \qquad \text{Éq. 34}$$

Lorsque la pile est à alimentation externe, sa surtension peut être déterminée à partir de la relation

$$V_{ap} = V_{pile} = V_{eq} + \eta_{pile} + IR_b \qquad \text{Éq. 35}$$

Comme dans le cas d'une pile à alimentation interne, seule la surtension totale de la pile peut être déterminée à l'aide de cette technique à deux sondes.

Lorsqu'il est nécessaire de connaître les surtensions de l'électrode séparément, on peut utiliser un potentiostat/galvanostat à trois sondes. Avec la méthode potentiostatique, un courant est forcé entre la contre-électrode et l'électrode d'analyse afin de maintenir le potentiel voulu à l'électrode d'analyse par rapport à l'électrode de référence. Avec l'introduction d'une électrode de référence, la résistance de l'électrolyte, R_b, est divisée en deux composantes, R_u et R', R_u étant la résistance non compensée entre l'électrode de référence et l'impédance interfaciale à l'électrode d'analyse. Il reste, entre l'électrode de référence et la contre-électrode, une résistance d'électrolyte, R'. Des techniques potentiostatiques pour la compensation IR (52,53) permettent de minimiser cette contribution.

Un autre moyen pour séparer la surtension de l'électrode d'analyse de la résistance non compensée de l'électrolyte consiste à utiliser la technique de l'interruption du courant. Cette méthode a été employée lors de l'étude du conducteur d'ion-oxygène, CeO_2 (28). En raison de la différence de potentiel chimique de l'espèce ionique mobile entre les électrolytes et l'électrode, les porteurs de charge des deux côtés de l'interface se redistribueront le long de la limite pour former une double couche. L'application d'un courant constant (Fig. 12(a)) à partir du temps t_o jusqu'au temps t_1 assure la charge de la capacité de la double couche. Après la coupure de ce courant, la surtension diminue à mesure que la double couche se décharge selon la relation.

$$I(t) = -C_{d\eta} \frac{d\eta(t)}{dt} \qquad \text{Éq. 36}$$

La surtension est observée en fonction du temps sur un oscilloscope, comme le montre schématiquement la figure 12(b).

La rapide diminution du potentiel mesuré est due à la résistance non compensée de l'électrolyte, IR_u, qui apparaît après environ 10^{-7}s. La figure 11(c) présente un circuit équivalent de cette interface. La valeur initiale du potentiel mesuré après la baisse IR_u est la surtension en régime permanent, $\eta(o)$, correspondant au courant appliqué, $I_{ap} = I(o)$, qui circule juste avant l'interruption. Ce sont ces valeurs de $\eta(o)$ et $I(o)$ qui sont reliées au processus de polarisation à transfert de charge en régime permanent, selon l'équation de Butler-Volmer.

$$I(o) = I_o\left[\exp\left(\frac{\alpha_a e\eta(o)}{kT}\right) - \exp\left(\frac{-\alpha_c e\eta(o)}{kT}\right)\right] \qquad \text{Éq. 37}$$

où α_a et α_c sont les coefficients de transfert anodique et cathodique.

3.4 TECHNIQUE À QUATRE SONDES

Une autre méthode qui sert à déterminer la conductivité en CC d'électrodes constituées d'une mince pellicule, et de matière d'électrolyte, est la technique à quatre sondes. La figure 13 présente un schéma de la configuration expérimentale.

Cette configuration élimine les effets de polarisation qui peuvent se produire aux interfaces électrode-électrolyte. Les aspects théoriques (54) et les facteurs de correction géométrique (55) pour cette méthode ont également été examinés. Pour un échantillon infiniment épais, la résistivité est donnée par

$$\rho = 2\pi a \frac{V}{I} \qquad \text{Éq. 38}$$

alors que pour un échantillon mince, la résistivité devient

$$\rho = \frac{\pi t}{\ln 2} \frac{V}{I} \qquad \text{Éq. 39}$$

et la résistance d'une feuille s'exprime par

$$R_s = \frac{\rho}{t} = 4{,}53 \frac{V}{I} \qquad \text{Éq. 40}$$

Le tableau 3 donne un résumé des techniques à deux, trois et quatre sondes pour les mesures thermodynamiques et cinétiques. On présente également les valeurs mesurées et la séparation de ces expressions en leurs composantes.

4. LES SYSTÈMES À TROIS PHASES — DISCUSSION

Le système à trois phases, avec électrolytes de zircone ou de type protonique, a fait l'objet de mesures à l'aide de dispositifs à deux et trois sondes. Parmi les techniques à deux sondes, on peut citer la décharge d'une pile à alimentation interne, et l'application d'un courant ou d'une tension CC extérieurs. Des dispositifs potentiostatiques-galvanostatiques et la coupure de courant ont été employés comme dispositifs à trois sondes. Dans cette section, les résultats de certaines des études ont été examinés.

Les figures 14(a) et 14(b) présentent les tracés des surtensions anodique et cathodique en fonction de log I, obtenus par la méthode d'interruption du courant pour CeO_2 (28). Les données ont été lissées à l'aide de l'équation Butler-Volmer, avec $\alpha_a = \alpha_c = 1$. Les résultats ont montré que la polarisation de l'électrode, tant à l'anode qu'à la cathode, obéissait à un processus de transfert de charge à une pression partielle d'oxygène élevée. Il y avait polarisation de concentration lorsque la cathode était exposée à une pression partielle d'oxygène faible.

La méthode d'interruption du courant a également été appliquée (56) à l'étude des effets de polarisation lorsque l'électrolyte est constitué d'un matériau protonique $SrCeO_3$. La principale limitation au fonctionnement de cette pile était la résistance ohmique de l'électrolyte, alors que la polarisation anodique ne semblait avoir qu'un effet négligeable. La polarisation cathodique a été mesurée pour un certain nombre de pressions partielles d'oxygène. L'effet de la pression partielle, $R_p \propto P_{O_2}^{-1/4}$, sur la polarisation, laisse supposer que l'étape déterminante pour la vitesse de réaction à la cathode était la diffusion en surface des atomes d'oxygène adsorbés sur l'électrode de platine vers le site électrochimiquement actif de l'électrolyte.

Les figures 15(a) et (b) montrent le rendement de la pile et la polarisation de l'électrode (45), d'après les mesures de décharge à deux et trois sondes pour le conducteur protonique $SrCeO_3$. La résistance totale de la pile, selon la figure 15(a), se chiffrait à environ 10 ohms. La polarisation anodique était négligeable, comme le montre la figure 15(b), alors qu'il y avait une certaine polarisation cathodique.

5. RÉSUMÉ ET CONCLUSION

On a décrit les piles électrochimiques à deux phases, avec électrolytes liquide et solide. Ces deux systèmes ont également été comparés au système plus complexe à trois phases, qui est la pile offrant le plus d'intérêt dans le projet pour les produits céramiques de pointe du CANMET.

Les mesures à deux sondes se sont révélées indispensables pour l'évaluation des propriétés thermodynamiques de la pile. La technique à deux sondes a également été utile pour la mesure du rendement global de la pile lorsque la séparation des facteurs de polarisation anodique, cathodique, et électrolytique n'était pas requise.

La configuration à trois sondes s'est révélée nécessaire pour la mesure des propriétés cinétiques lorsque la connaissance des composantes de la polarisation était requise. En présence de l'électrode de référence, l'électrolyte solide agissait comme un diviseur de tension, la résistance non compensée étant située entre l'électrode de référence et l'impédance interfaciale de l'électrode d'analyse; une seconde composante de résistance de l'électrolyte demeurait entre l'électrode de référence et la contre-électrode. La portion non compensée de la résistance de l'électrolyte pourrait être réduite ou éliminée grâce à des méthodes de compensation potentiostatiques. Cette composante pouvait également être séparée de la surtension de l'électrode d'analyse grâce à la méthode d'interruption du courant. La géométrie de l'électrode de la configuration à trois électrodes ne constituait pas un facteur important pour la caractérisation de la polarisation de l'électrode lorsqu'il était possible d'éliminer ou de séparer la résistance non compensée de l'électrolyte.

Les caractéristiques morphologiques de l'électrode du système à trois phases avaient également un effet sur les mécanismes de polarisation de la pile.

L'application de ces méthodes à deux et trois sondes a permis de déterminer les valeurs fondamentales pour les piles à trois phases à ion-oxygène et de type protonique à électrolyte solide. Leur utilisation avec la bêta-alumine et le Nasicon conducteurs d'hydrogène permettra de mieux comprendre les propriétés de ces matériaux et leur rôle dans les piles électrochimiques.

6. RÉFÉRENCES

1. Wheat, T.A.; Ahmad, A.; et Kuriakose, A.K., Editeurs. "Progress in solid electrolytes"; *Rapport de Division* ERP/MSL 83-94(TR); CANMET, Énergie, Mines et Ressources Canada; 1983.

2. Kuriakose, A.K.; Wheat, T.A.; Ahmad, A.; et Canaday, J.D. "A new method for the fabrication of polycrystalline hydrogen-conducting solid electrolytes"; *Rapport de division* ERP/MSL 85-149(IR); CANMET, Énergie, Mines et Ressources Canada; 1985.

3. Canaday, J.D.; Kuriakose, A.K.; Ahmad, A.; et Wheat, T.A. "Electrode materials for protonically conducting solid electrolyte fuel cells"; *Rapport de Division* ERP/MSL 83-120(IR); CANMET, Énergie, Mines et Ressources Canada; 1983.

4. Canaday, J.D.; Kuriakose, A.K.; Ahmad, A; et Wheat, T.A. "Electrodes for solid-state electrolyte fuel cells - electrode morphology"; *Rapport de Division* ERP/MSL 83-134(IR); CANMET, Énergie, Mines et Ressources Canada; 1983.

5. Canaday, J.D.; Kuriakose, A.K.; Ahmad, A.; et Wheat, T.A. "Electrical measurements of protonic solid electrolyte cells"; *Rapport de Division* ERP/MSL 86-27(OP); CANMET, Énergie, Mines et Ressources Canada; 1986.

6. Bockris, J.O.M., et Reddy, A.K.N. *Modern Electrochemistry*, Volumes 1 and 2; Plenum Press; New York; 1970.

7. Jensen, J. "Electrolytes for all-state lithium batteries and hydrogen fuel cells"; *Progress in Solid Electrolytes*; T.A. Wheat, A. Ahmad, et A.K. Kuriakose, Editeurs; Énergie, Mines et Ressources, Canada; 1983.

8. McDougall, A. *Fuel Cells*; John Wiley & Sons; New York; 1976.

9. Subbarao, E.C., Editeur. *Solid Electrolytes and Their Applications*; Plenum Press; New York; 1980.

10. Jensen, J., et Kleitz, M. *Solid State Protonic Conductors I*; Odense University Press; Odense, Danemark; 1982.

11. Goodenough, J.B.; Jensen, J; et Kleitz, M. *Solid State Protonic Conductors II*; Odense University Press; Odense, Danemark; 1983.

12. Goodenough, J.B.; Jensen, J.; et Kleitz, M. *Solid State Protonic Conductors III*; Odense University Press; Odense, Danemark; 1985.

13. Gould, R.G., Editeur. *Advances in Chemistry Series*; American Chemical Society; Washington, D.C.; 1969.

14. Young, G.J. *Fuel Cells*; Reinhold Publishing Corp.; New York; 1963.

15. Austin, L.G. "The electrochemical theory of fuel cells"; *Handbook of Fuel Cell Technology*; C. Berger, Editeur; Prentice Hall Inc.; Englewood Cliffs, N.J.; 1968.

16. Oniciu, L. *Fuel Cells*; Abacus Press; Kent, Angleterre; 1976.

17. Bard, A.J., et Faulkner, L.R. *Electro-chemical methods*; John Wiley & Sons; New York; 1980.

18. Schouler, E.J.L.; Birchall, M.L.S.; et Lundsgaard, J.S. "Porous electrodes for solid electrolyte systems"; *Solid State Protonic Conductors I*; Odense University Press; Odense, Danemark; 1982.

19. Vedel, J. "Electrode reactions at electrode-solid electrolyte interfaces. Use of electroanalytical techniques"; *Electrode Processes in Solid Ionics*; M. Kleitz et J. Dupuy, Editeurs; D. Reidel Publishing Co.; Dordrecht, Hollande; 1976.

20. Steele, B.C.H. "High temperature fuel cells and electrolysers"; *Electrode Processes in Solid Ionics*; M. Kleitz, et J. Dupuy, Editeurs; D. Reidel Publishing Co.; Dordrecht, Hollande; 1976.

21. Ong, B.G.; Chiang, C.C.; et Mason, D.M. "Electrocatalytic role of stabilized zirconia on the anodic current - overpotential behavior in hydrocarbon fuel cells"; *Solid State Ionics* 3/4:447; 1981.

22. Wagner, J.B. "Polarization studies on solid state electrolytes"; *Electrode Processes in Solid State Ionics*; M. Kleitz et J. Dupuy, Editeurs; D. Reidel Publishing Co.; Dordrecht, Hollande; 1976.

23. Pizzini, S.; Bianchi, M.; Colombo, P.; et Torchio, S. "On the influence of the annealing temperature and heavy current treatments on the porous structure of platinum electrodes and on the kinetics of the oxygen reaction at high temperatures"; *J Appl Electrochem* 3:153; 1973.

24. Sze, S.M. *Physics of Semiconductor Devices*; Wiley-Interscience; New York; 1969.

25. Canaday, J.D.; Wheat, T.A.; Kuriakose, A.K.; et Ahmad, A. "A polarization model for protonic solid electrolyte fuel cells"; *Rapport de Division* ERP/MSL 84-157(OP&J); CANMET, Énergie, Mines et Ressources Canada; 1984.

26. Schouler, E.J.L. "Impedance spectroscopy in solid state electrochemistry"; *Solid State Protonic Conditions III*; J.B. Goodenough, J. Jensen, et A. Potier, Editeurs; Odense University Press; Odense, Danemark; 1985.

27. Macdonald, J.R. "Space charge polarisation"; *Electrode Processes in Solid Ionics*; M. Kleitz et J. Dupuy, Editeurs; D. Reidel Publishing Co.; Dordrecht, Hollande; 1976.

28. Wang, D.Y., et Nowick, A.S. "Cathodic and anodic polarization phenomena at platinum electrodes with doped CeO_2 as electrolyte. I. Steady-state overpotential"; *J Electrochem Soc* 126:1155; 1979.

29. Canaday, J.D.; Wheat, T.A.; Ahmad, A.; et Kuriakose, A.K. "Gas phase relations for protonic solid-electrolyte fuel cells"; Accepted for publication in the *J Appl Electrochem*; 1986.

30. Contrat du ministère d'Approvisionnements et Services No. 03SP.23440-4-9223. *Characterization of Thin Films Used as Electrodes in Electrochemical Devices*; Ontario Research Foundation (devrait être complété en Déc. 1986 ou au début de 1987).

31. Smith, D.E. "Thermodynamic and kinetic properties of the electrochemical cell"; *J Chem Educ* 60:299; 1983.

32. Gileadi, E.; Kirowa-Eisner, E.; et Penciner, J. *Interfacial Electrochemistry*; Addison-Wesley Publishing Company; Inc.; Reading, Mass.; 1975.

33. Bottelberghs, P.H. "Low frequency measurements on solid electrolytes and their interpretations"; *Solid Electrolytes*; P. Hagenmuller et W. Van Gool, Editeurs; Academic Press; New York; 1978.

34. Chandrasekharaiah, M.S.; Sreedharan, O.M.; et Chattopadhyay, G. "Thermodynamic studies of alloys and intermetallic compounds"; *Solid Electrolytes and their Applications*; E.C. Subbarao, Editeur; Plenum Press; New York; 1980.

35. Seetharaman, S., et Abraham, K.P. "Thermodynamic properties of oxide systems"; *Solid Electrolytes and their Applications*; E.C. Subbarao, Editeur; Plenum Press; New York; 1980.

36. Jagannathan, K.P.; Tiku, S.K.; Ray, H.S.; Ghosh, A.; et Subbarao, E.C. "Technological applications of solid electrolytes"; *Solid Electrolytes and their Applications*; E.C. Subbarao, Editeur; Plenum Press, New York; 1980.

37. Etsell, T.H., et Flengas, S.N. "Overpotential behavior of stabilized zirconia solid electrolyte fuel cells"; *J Electrochem Soc* 118:1890; 1971.

38. Gur, T.M.; Raistrick, I.D.; et Huggins, R.A. "Steady-state d.c. polarization characteristics of the oxygen platinum/stabilized zirconia interface"; *J Electrochem Soc* 127:2620; 1980.

39. Verkerk, M.J.; Hammink, M.W.J.; et Burggraaf, A.J. "Oxygen transfer on substituted ZrO_2, Bi_2O_3, and CeO_2 electrolytes with platinum electrodes"; *J Electrochem Soc* 130:70; 1983.

40. Badwal, S.P.S.; Bevan, D.J.M.; et Bockris, J.O.M. "The electrode kinetics of the evolution and dissolution of oxygen at the uraniazirconia interfaces"; *Electrochemica Acta*; 25:1115; 1980.

41. Winnubst, A.J.A.; Scharenborg, A.H.A.; et Burgraat, A.J. "The electrode resistance of $ZrO_2 - Y_2O_3$ (Bi_2O_3) solid electrolytes with Pt electrodes"; *Solid State Ionics* 14:319; 1984.

42. Wang, D.Y., et Nowick, A.S. "Cathodic and anodic polarization phenomena at platinum electrodes with doped CeO_2 as electrolyte. II. Transient overpotential and A.C. impedance"; *J Electrochem Soc* 126:1166; 1979.

43. Olmer, L.J., et Isaas, H.S. "The effect of electrode surface impurities on the oxygen electrode reaction at zirconia electrolytes"; *J Electrochem Soc* 129: 345; 1982.

44. Nakamura, O., et Ogino, I. "Three-electrode solid state fuel cell for evaluating working electrodes"; *Solid State Ionics* 6:337; 1982.

45. Iwahara, H.; Uchida, H.; et Tanaka, S. "High temperature proton conductor based on $SrCeO_3$ and its application to solid electrolyte fuel cells"; *Solid State Ionics* 9/10:1021; 1983.

46. Canaday, J.D; Experimental electrode configuration non publié; 1986.

47. Pizzini, S.; Bianchi, M.; Corradi, A.; et Mari, C. "Influence of cell geometry on the shape of polarization curves of porous platinum electrodes on a YSZ electrolyte"; *J Appl Electrochem* 4:7; 1974.

48. Armstrong, R.D. "Impedance diagrams for solid electrolyte cells"; *Electrode Processes in Solid State Ionics*; M. Kleitz et J. Dupuy, Editeurs; D. Reidel Publishing Co.; Dordrecht, Hollande; 1976.

49. Ahmad, A.; Canaday, J.D.; Wheat, T.A.; et Kuriakose, A.K. "A computer controlled data acquisition system for electrical/electrochemical characterization of ceramic materials"; *J Can Ceramic Soc* 53:8; 1984.

50. Canaday, J.D.; Wheat, T.A.; Kuriakose, A.K.; et Ahmad, A. "A microcomputer system for fuel cell measurements"; Présenté à la réunion de la Electrochemical Society au printemps 1985; Toronto, Canada.

51. Canaday, J.D.; Données non publiées; 1986.

52. Gileadi, E.; Kirowa-Eisner, E.; et Penciner, J. *Interfacial Electrochemistry, an Experimental Approach*; Addison-Wesley Publishing Co., Inc.; Reading, Mass; 1975.

53. Macdonald, D.D. *Transient Techniques in Electrochemistry*; Plenum Press; New York; 1977.

54. Van der Pauw, L.J. "A method of measuring specific resistance and Hall Effect of discs of arbitrary shape"; *Phillips Res Reports* 13:1; 1958.

55. Valdes, L. "Resistivity measurements on germanium for transistors"; *Proc I.R.E.* 42:420; 1954.

56. Uchida, H.; Tanaka, S.; et Iwahara, H. "Polarization of Pt electrodes of a fuel cell with a high temperature-type proton conductive solid electrolyte"; *J Appl Electrochem* 15:93; 1985.

TABLEAUX

Tableau 1 - Comparaison de la densité de flux molaire et de la densité de courant pour les phénomènes de convection, de diffusion et de migration

	Convection	Diffusion Loi de Fick	Migration Loi d'Ohm
Densité de flux molaire $\frac{\text{moles}}{cm^2\ s}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$8,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-7}$
Densité de courant $A/c\ m^2$	10	80	$1,0 \times 10^{-2}$

Tableau 2 - Processus à l'électrode pour des systèmes d'électrolytes à céramique et trois phases

Processus faradiques

Transfert de charge
- oxydation
- réduction

Transfert de masse
- convection des gaz réactifs à travers le système de circulation des gaz
- diffusion des gaz réactifs à travers les électrodes poreuses
- diffusion en surface des gaz réactifs sur les électrodes ou sur l'électrolyte
- migration des espèces ioniques à travers l'électrolyte

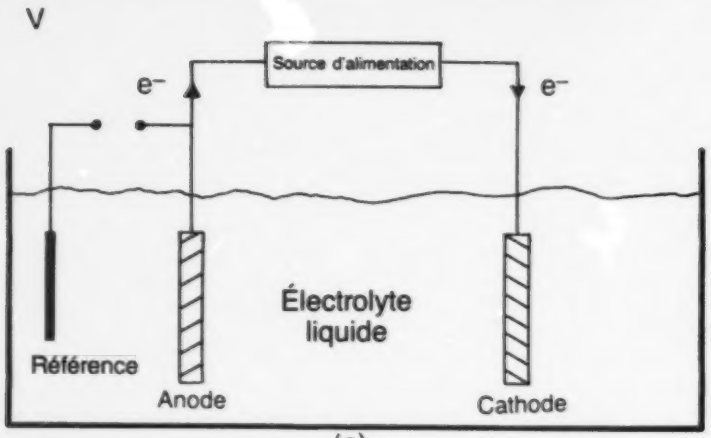
Processus non faradiques

Réactions chimiques
Dissociation moléculaire
Effets de capacité
- adsorption-désorption
- charge d'espace

Tableau 3 - Résumé des techniques de mesure pour les propriétés thermodynamiques et cinétiques

Propriétés	Techniques de mesures		
	Deux sondes	Trois sondes	Quatre sondes
Thermo-dynamiques	Mesure de V_{eq}, T, P Donne ΔG, K, ΔS, ΔH	Non applicable	Non applicable
Cinétiques	Mesure I et $\eta_a + \eta_c + IR_b$ où $\eta_{pile} = \eta_a + \eta_c$ Séparation de η_{pile} et IR_b Avec mesure de l'impédance CA à deux sondes ou mesure en CC à quatre sondes pour l'électrolyte interne Donne le rendement de la pile	Mesure I et $\eta_a(o) + IR_u$ ou $\eta_c(o) + IR'_u$ Séparation de $\eta_a(o)$ et $\eta_c(o)$ Séparation de $\eta_a(o)$ et IR_u ou $\eta_c(o)$ et IR'_u avec interruption de courant ou compensation potentiostatique IR_u Obtention du mécanisme de polarisation de chaque électrode	Mesure I et V Élimination de η_a et η_c Obtention de R_b et de ρ de l'électrolyte interne ou de R_s de l'électrode à pellicule mince

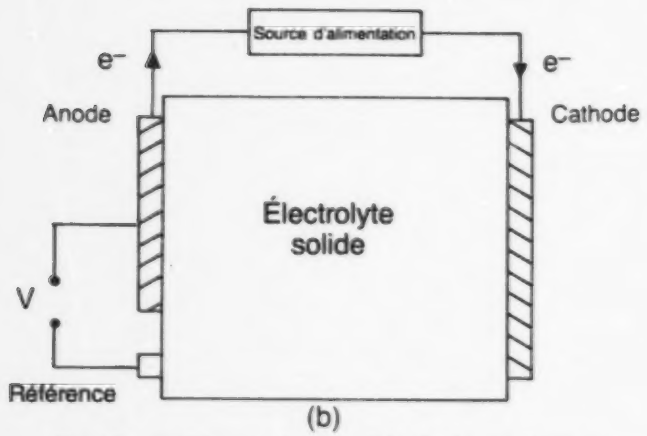
FIGURES



Électrodes non poreuses

(a)

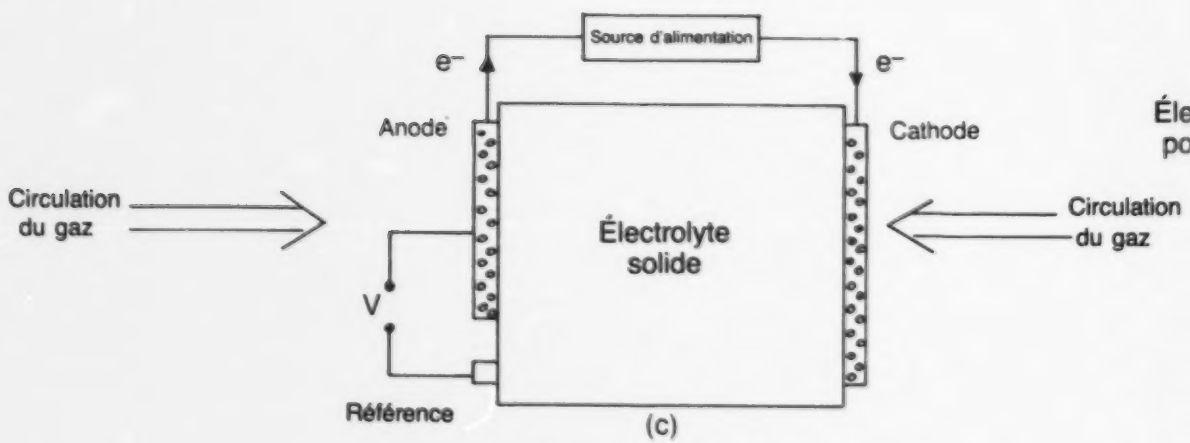
Système d'électrolyte liquide à deux phases



Électrodes non poreuses

(b)

Système d'électrolyte solide à deux phases

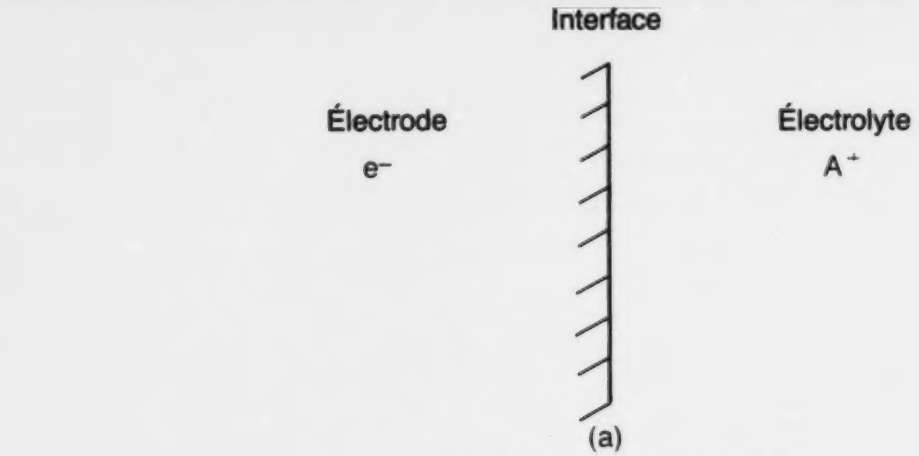


Électrodes poreuses

(c)

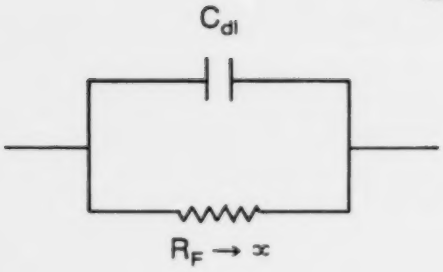
Système d'électrolyte solide à trois phases

Fig. 1 - Schéma de trois types de piles électrochimiques



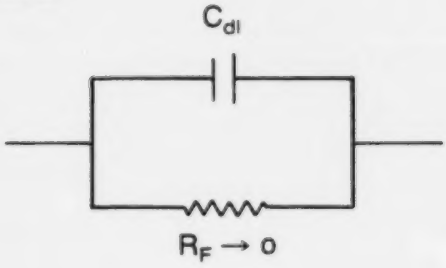
(a)

Modèle d'une interface idéale



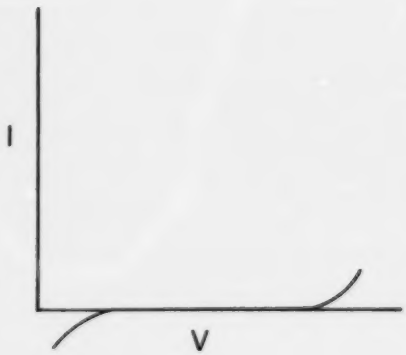
(b)

Circuit équivalent d'une interface à polarisation idéale



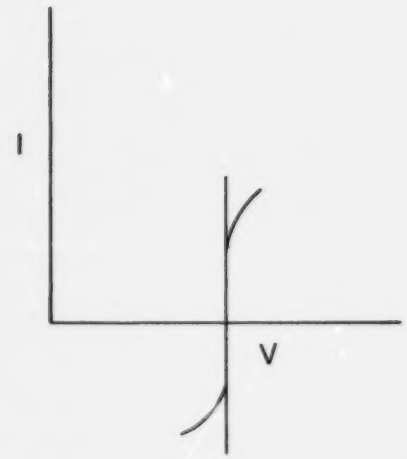
(c)

Circuit équivalent d'une interface à non polarisation idéale



(d)

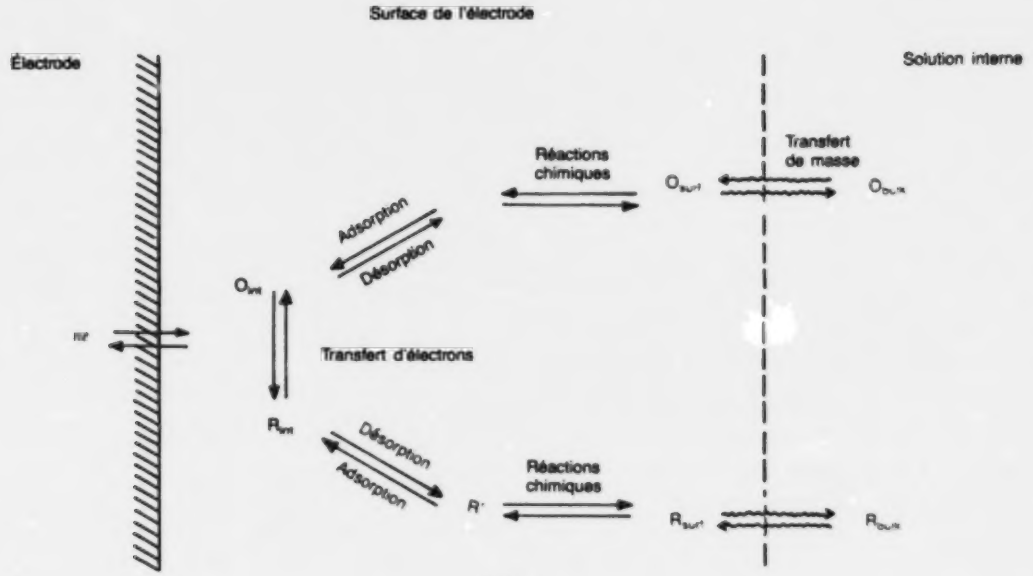
Courbe courant-tension pour une interface à polarisation idéale



(e)

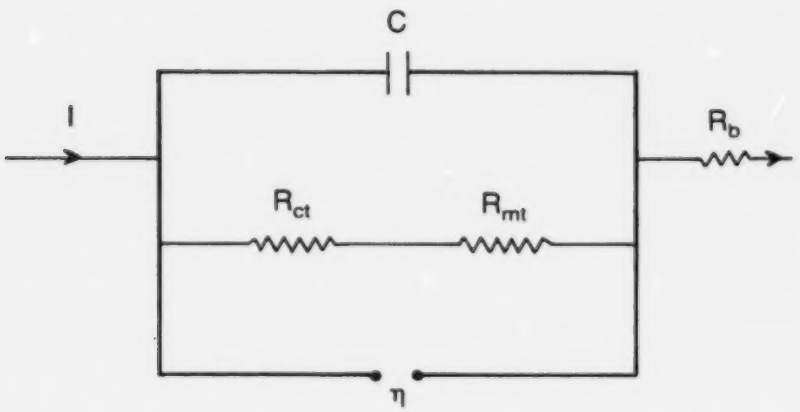
Courbe courant-tension pour une interface à non polarisation idéale

Fig. 2 - Modèle d'interface électrochimique



(a)

Réactions à l'électrode (Réf. 17)



(b)

Circuit équivalent

Fig. 3 - Processus électrochimiques pour un système électrode/électrolyte liquide à deux phases

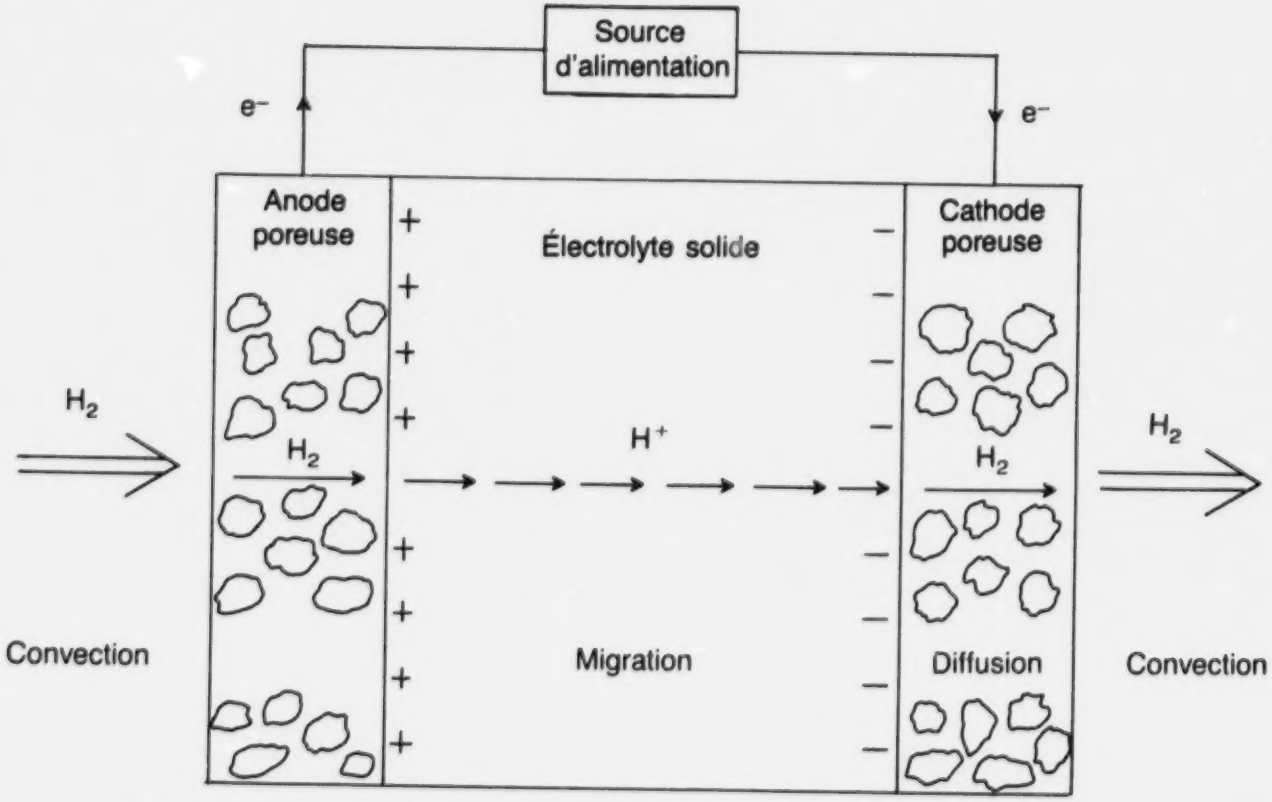


Fig. 4 - Mécanismes de transfert de masse pour le système à électrolyte solide de type protonique, à trois phases

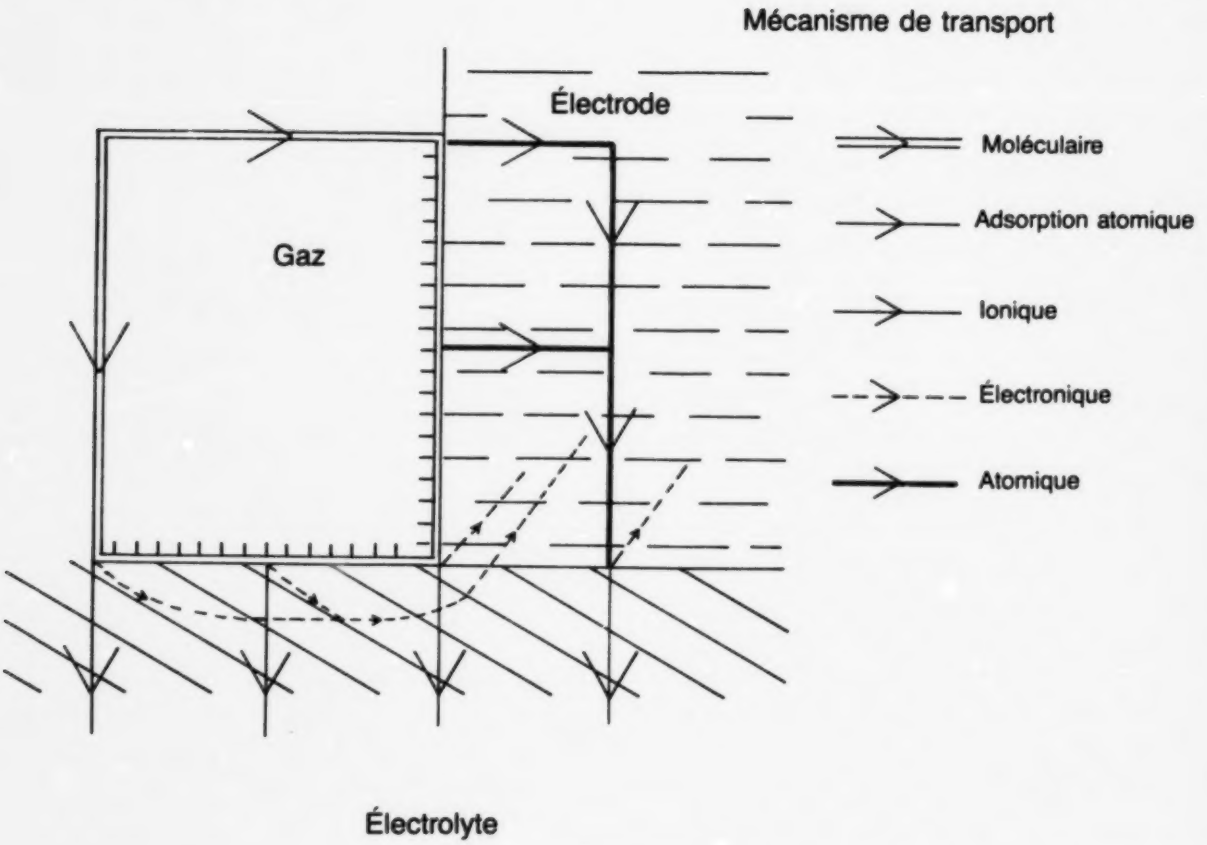
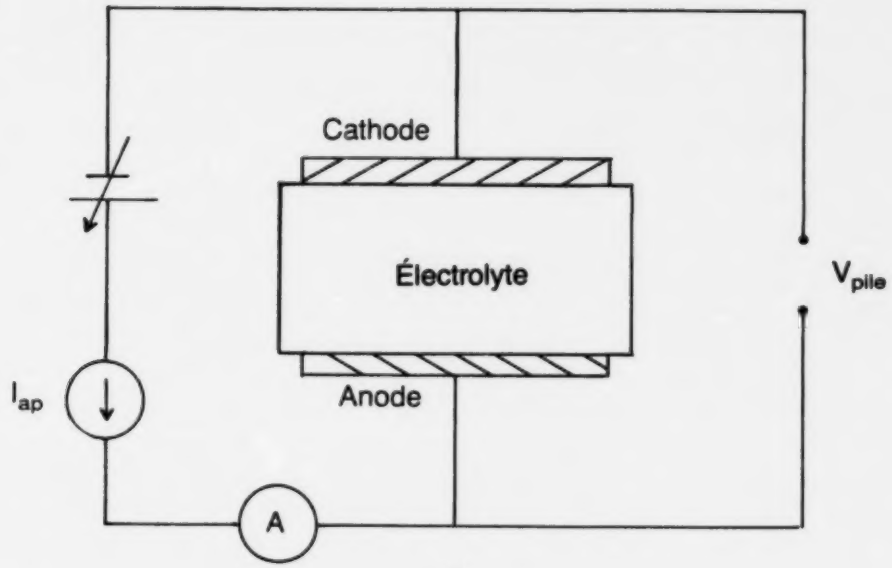
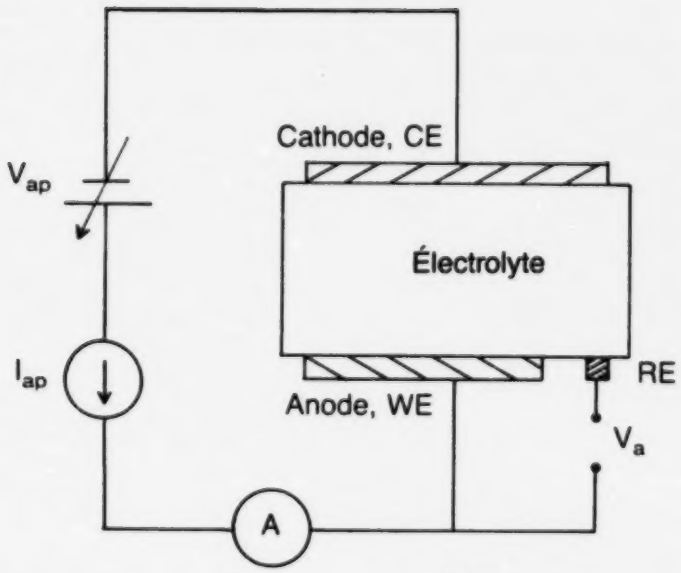


Fig. 5 - Voies de transport des produits dans la région interfaciale des trois phases (18)



(a)

Pile à deux sondes



(b)

Pile à trois sondes

Fig. 6 - Piles à deux et trois sondes, avec électrolytes solides

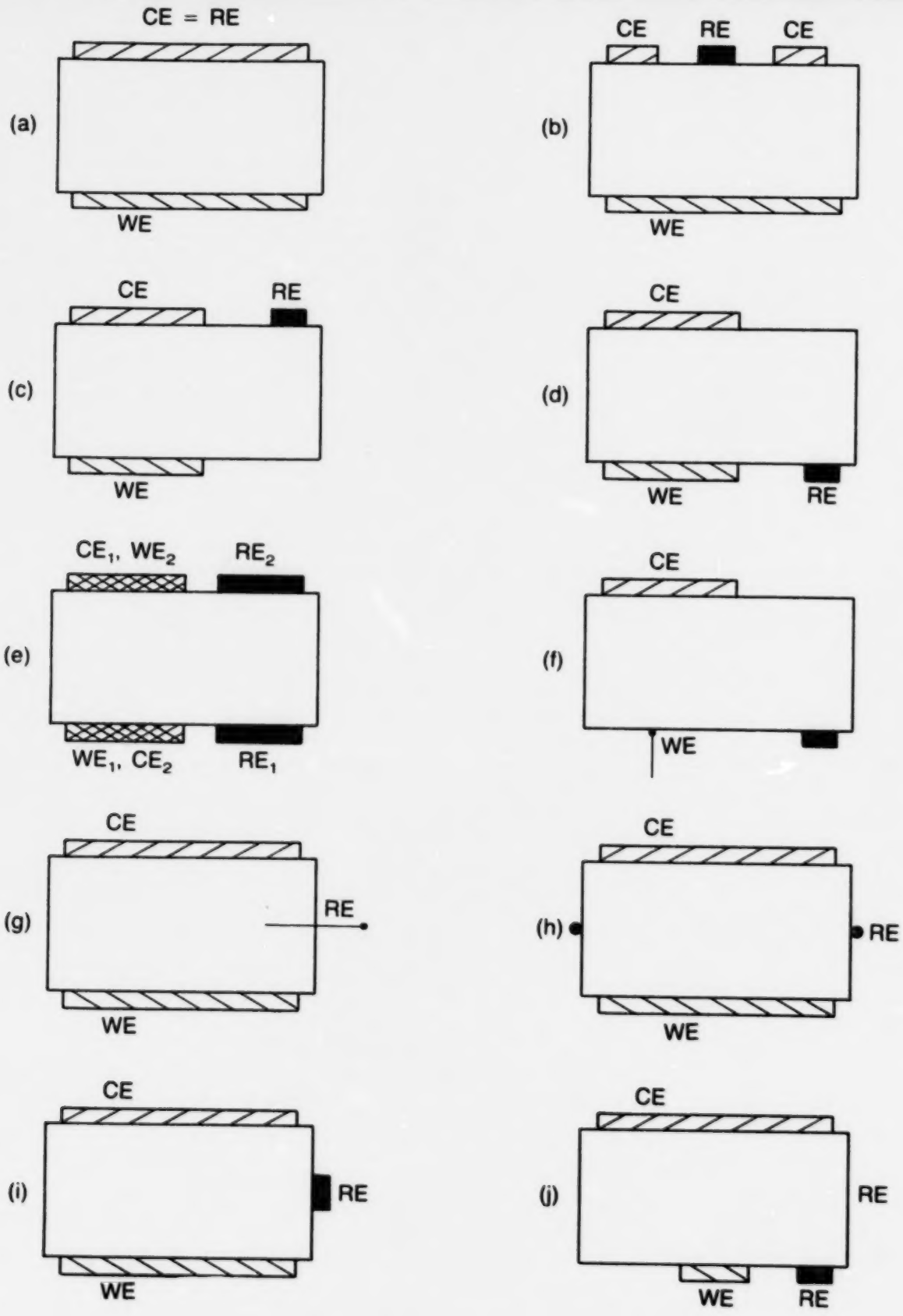
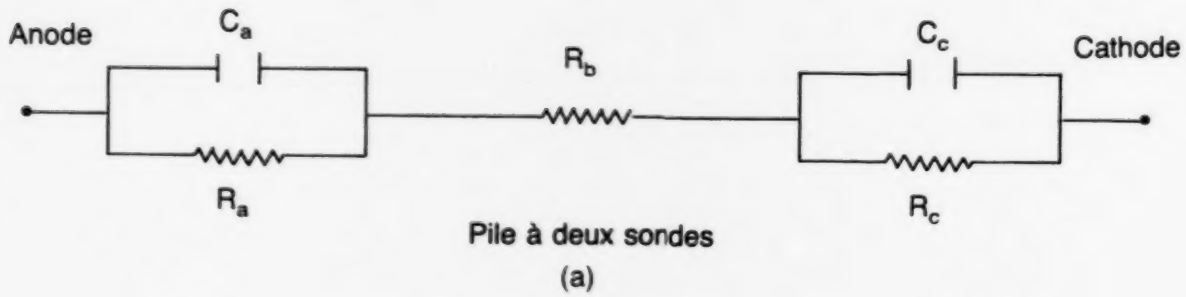
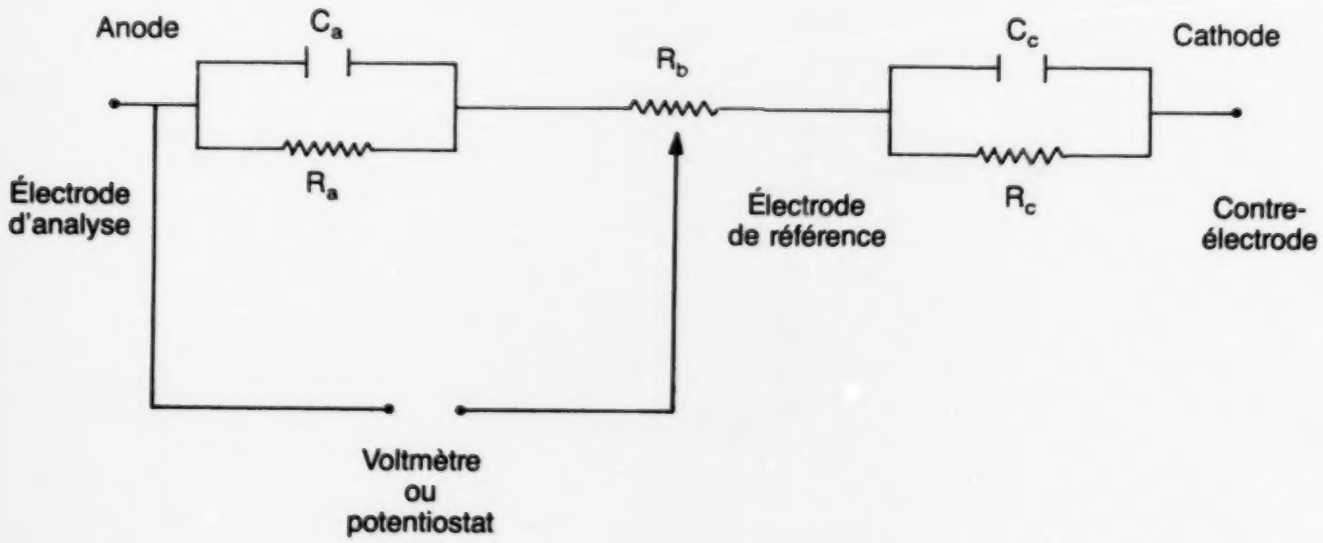


Fig. 7 - Configuration de piles à trois phases et à électrolyte solide



Pile à deux sondes

(a)



Pile à trois sondes

(b)

Fig. 8 - Circuits équivalents pour piles à deux et trois sondes

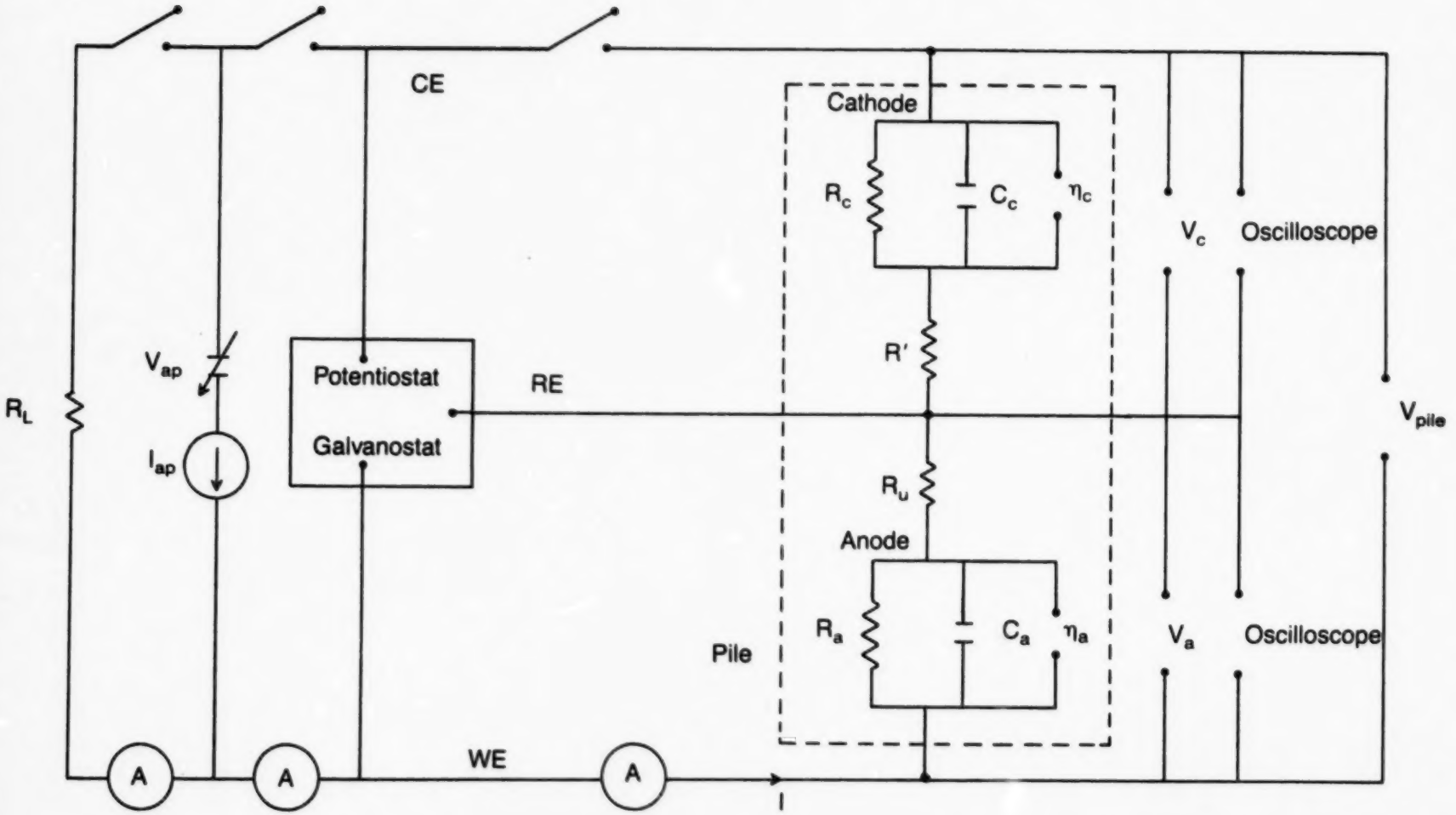


Fig. 9 - Montage expérimental général pour les mesures à deux et trois sondes

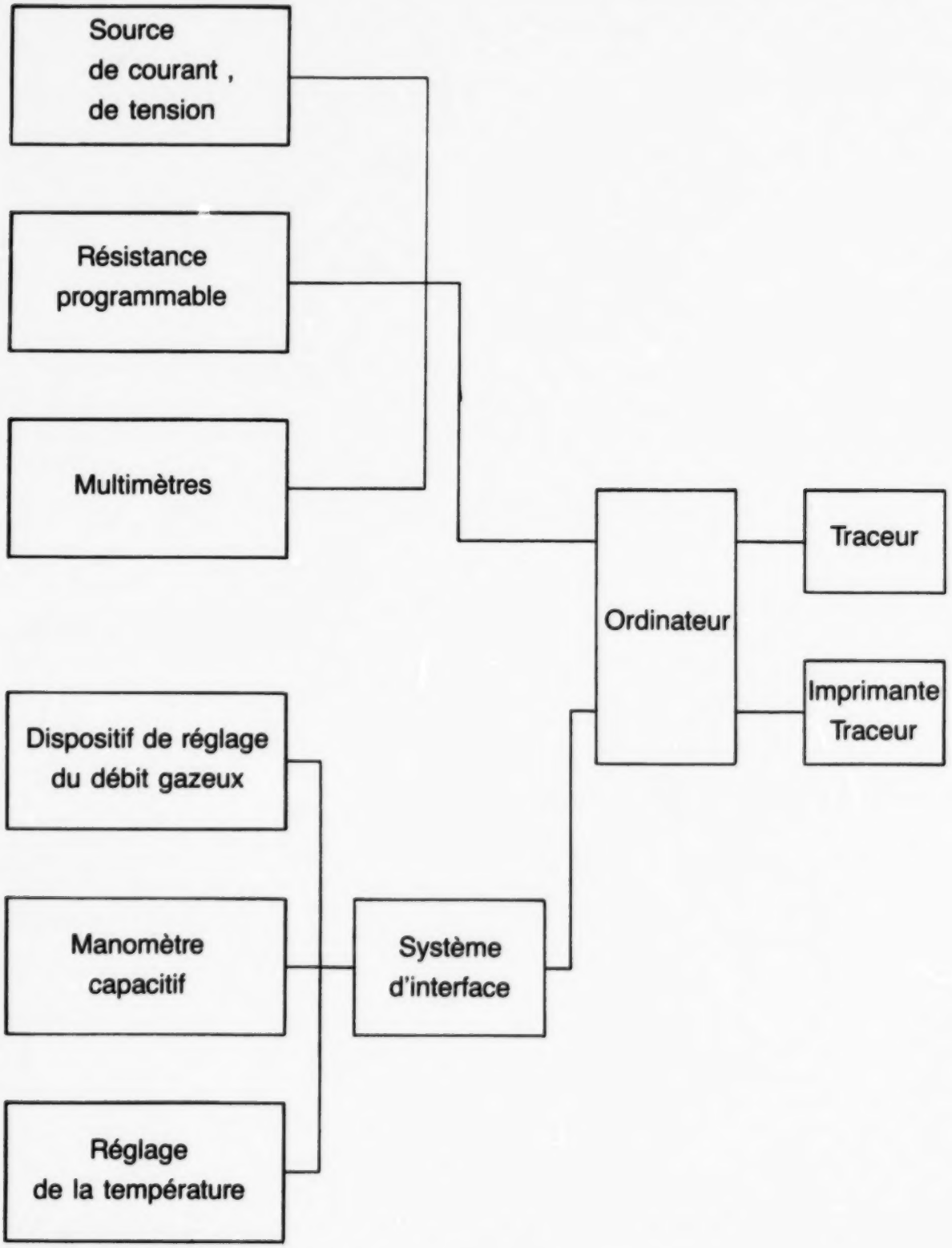


Fig. 10 - Système automatique pour mesures avec pile électrochimique

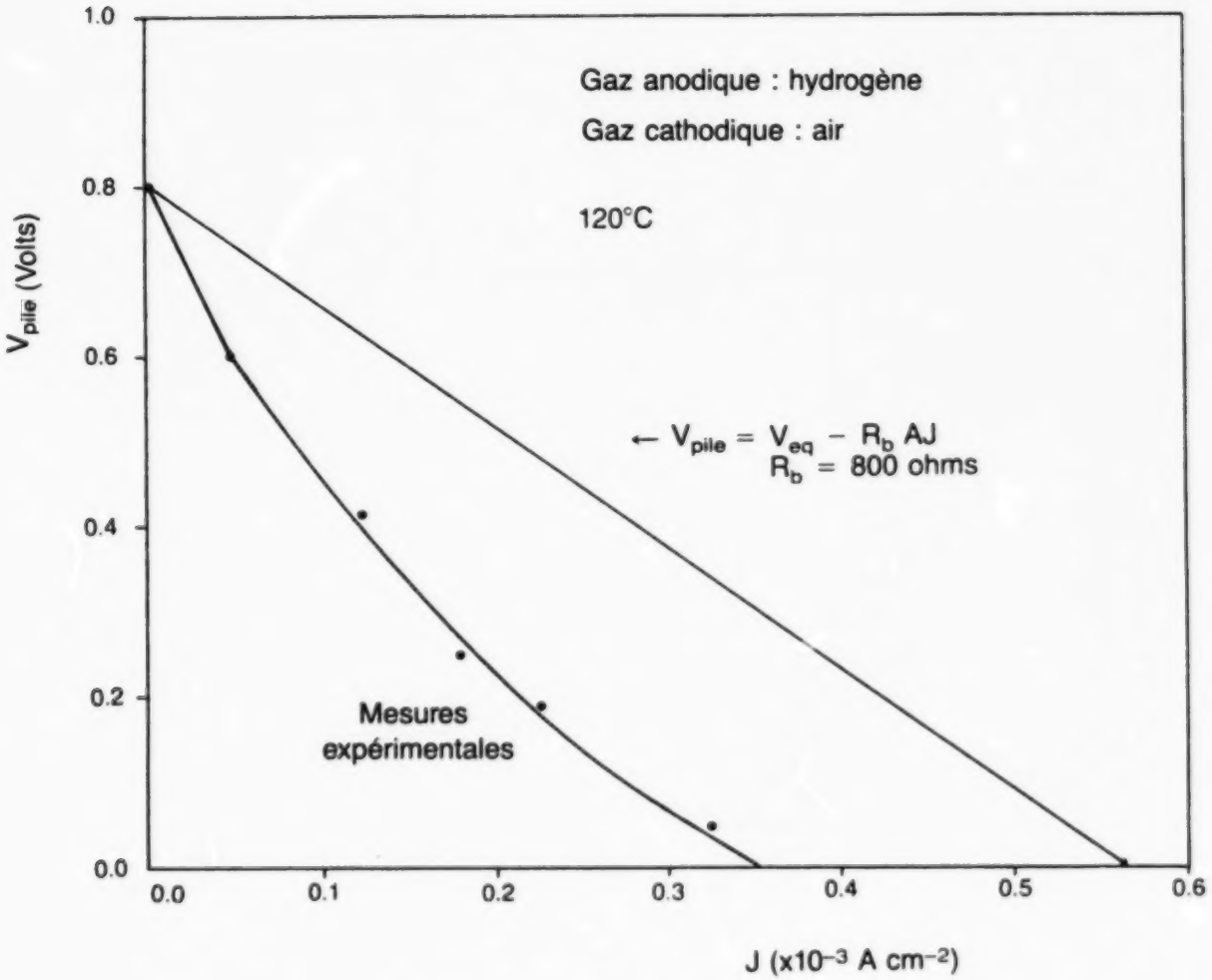
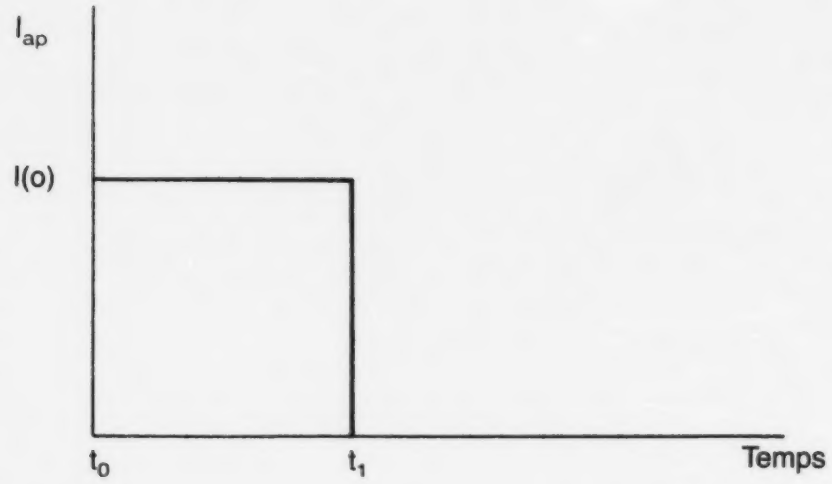
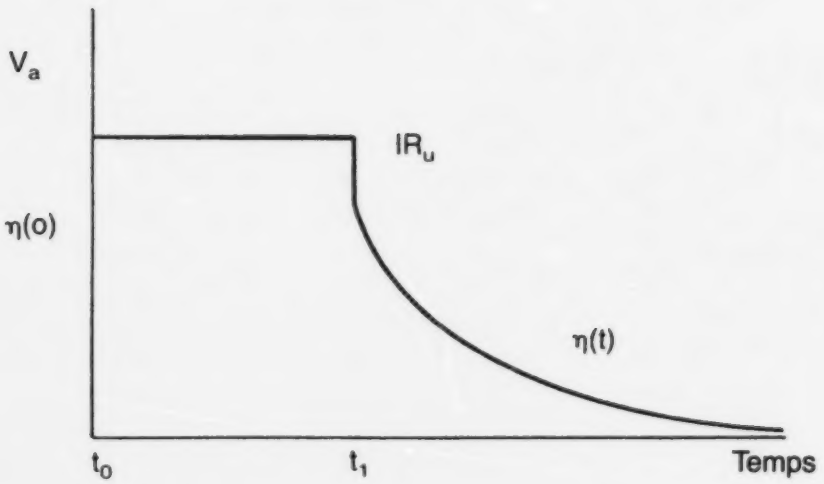


Fig. 11 - Expérience de décharge d'une pile à combustible



(a)
Forme d'onde du courant



(b)
Forme d'onde de la tension anodique

Fig. 12 - Formes d'onde correspondant à la méthode d'interruption du courant

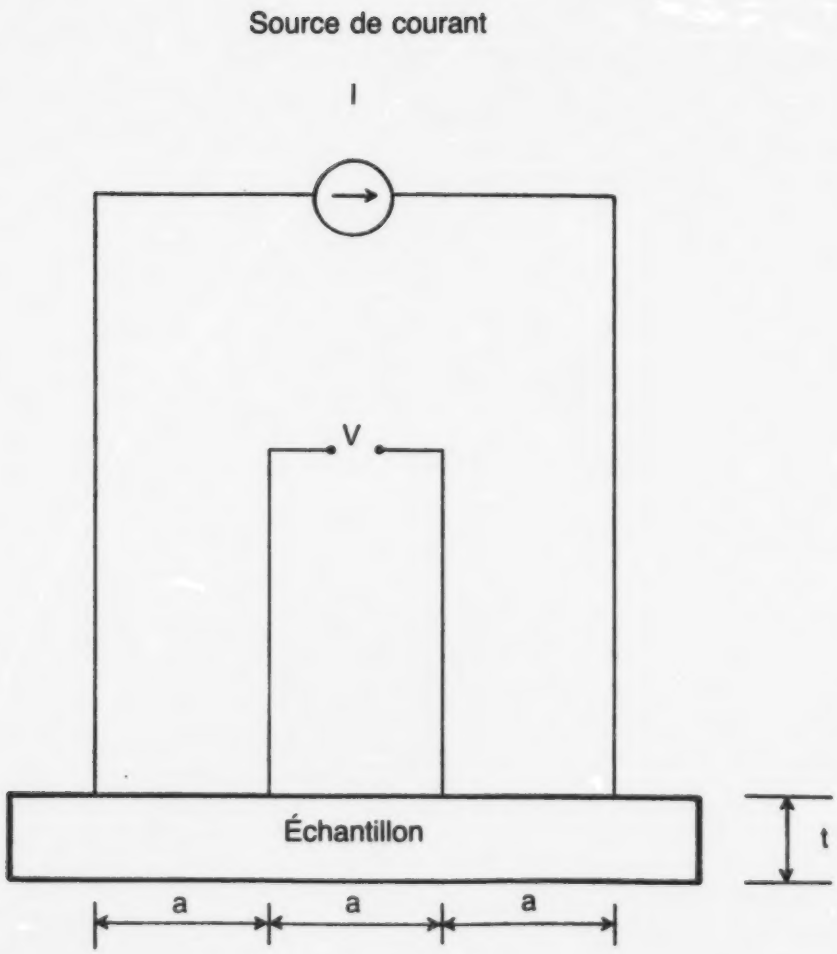
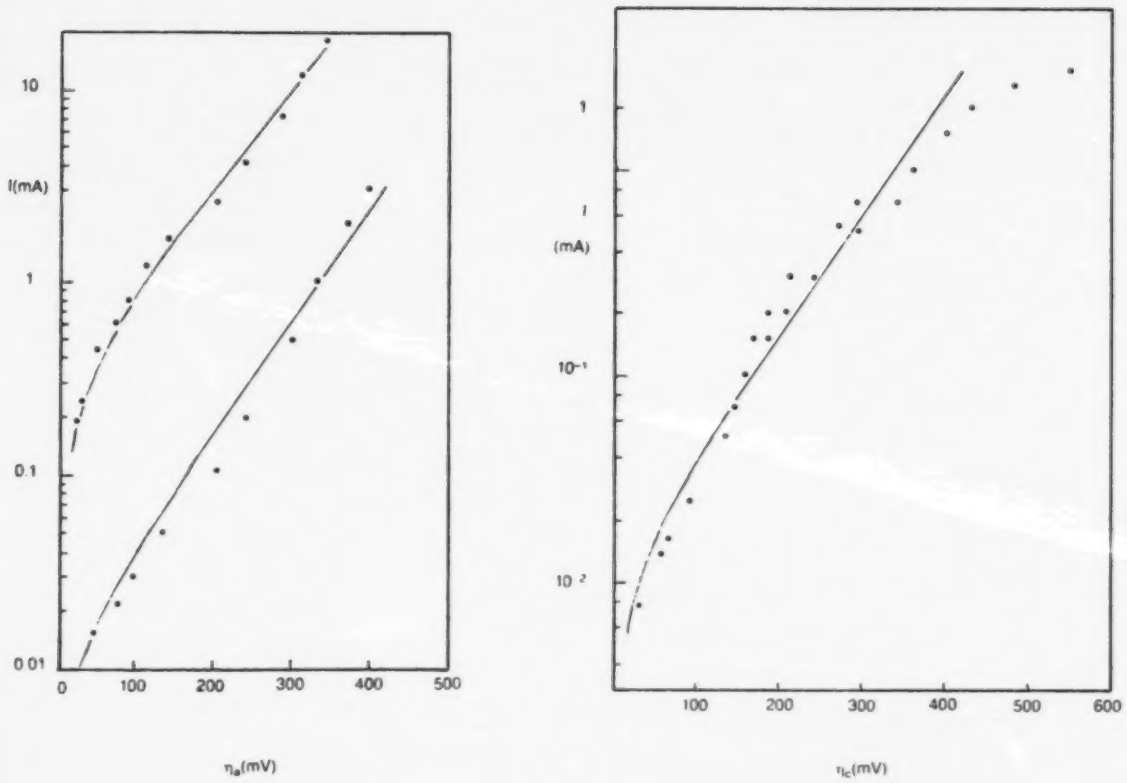


Fig. 13 - Schéma de la technique de mesure à quatre sondes



(a)

Surtension anodique

(b)

Surtension cathodique

Fig. 14 - Courbes de surtension obtenue avec la méthode d'interruption du courant

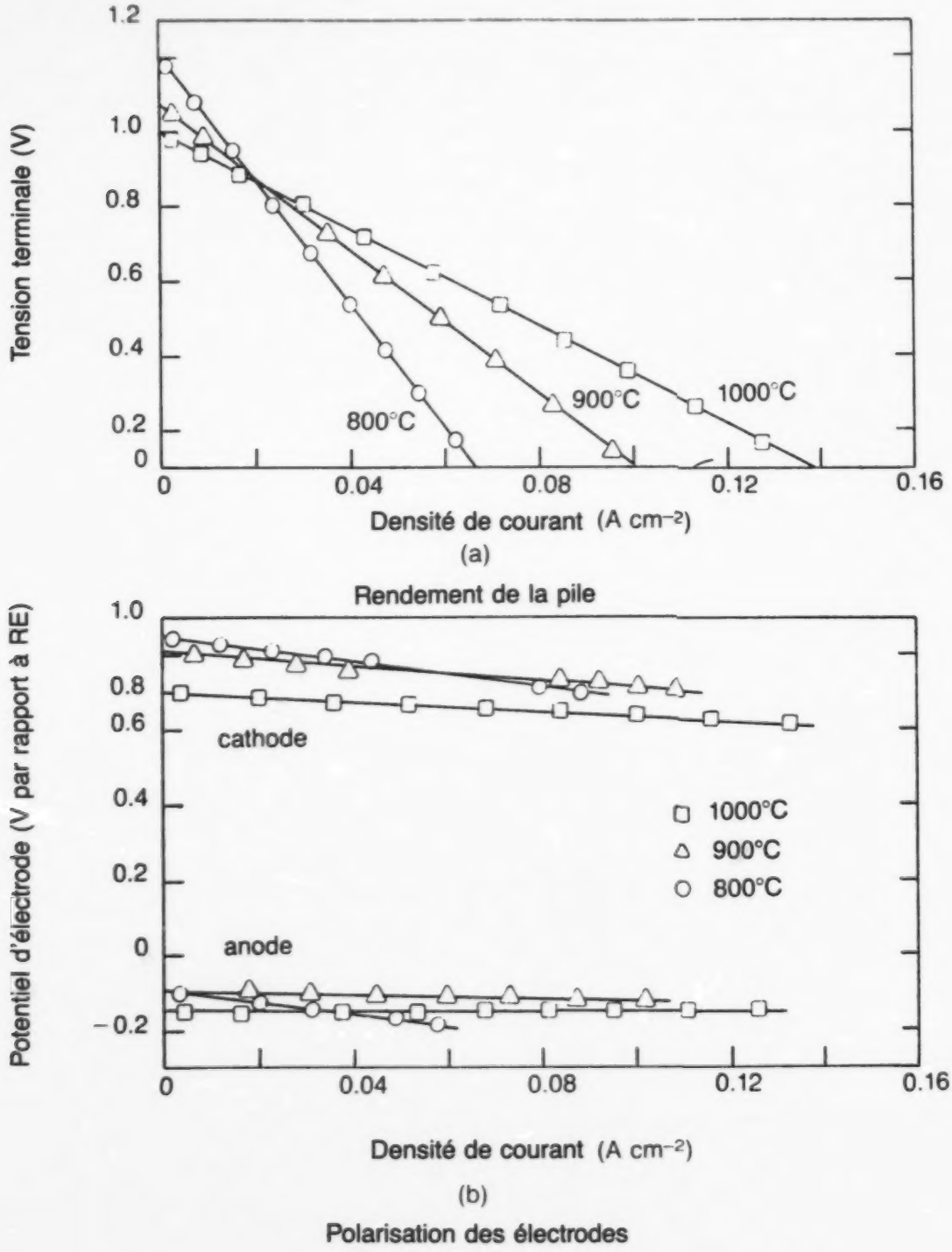


Fig. 15 - Rendement de la pile et polarisation d'électrode pour $SrCeO_3$